STUDIEN ÜBER DAS
N-BROMPHTALIMID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL GOLDBERGER DE BUDA

AUS WIEN

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1908.

STUDIEN ÜBER DAS
N-BROMPHTALIMID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL GOLDBERGER DE BUDA

AUS WIEN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *H. Rupe* und Professor Dr. *R. Nietzki*.

Basel, den 18. November 1907.

Prof. Dr. F. Zschokke.
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1906 und 1907 im II. chemischen Laboratorium der Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. Hans Rupe für die Anregung zu dieser Arbeit und seine bewährten Ratschläge, sowie Herrn Prof. Dr. R. Nietzki für sein freundliches Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

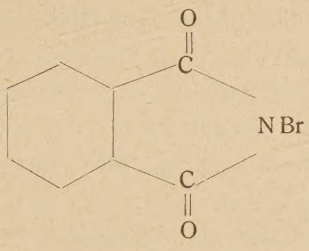
Der Verfasser.

Einleitung.

Die am Stickstoff halogenierten Imide zweibasischer Säuren sind erst seit verhältnismässig kurzer Zeit bekannt. Hauptsächlich kommen hier das Phtalimid und das Succinimid in Frage.

Die am Stickstoff halogenierten Phtalimide und ihre Darstellung finden sich zuerst beschrieben im D. R. P. 102068[1]) vom 25. Februar 1898, erteilt den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Ausser ihren merkwürdigen chemischen Eigenschaften besitzen sie medizinische Eignung zur Bekämpfung von Hautkrankheiten.

Infolge verschiedener Umstände arbeitete ich mit dem bromierten Derivate, von der Formel



Die Darstellung dieses Körpers wird im experimentellen Teil beschrieben werden.

Trotz der merkwürdigen Eigenschaften dieser Körper ist noch sehr wenig mit ihnen gearbeitet worden.

In der Literatur finden wir eine einzige grössere Arbeit von Bredt & Hof[2]), die sich des Chlor- und Bromphtalimides zur Synthetisierung von Carboxanthranilsäureester bedienten. Das Original-Patent besagt bereits, dass diese Körper mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, vornehmlich Wasser, unter Abspaltung von Verbindungen der unterbromigen Säure Phtalimid regenerieren.

[1]) Friedländer, V, S. 149.
[2]) Ber. 33, I, S. 21—29.

Ebenso wirkt Alkohol, wobei das Brom wahrscheinlich als Unterbromigsäure-Aethylester austritt.

Diese Reaktionsfähigkeit des labilen Brom gegen Hydroxyl ist ausserordentlich gross und tritt selbst bei organischen Lösungsmitteln hervor, wenn dieselben nicht gründlich vom Wasser befreit sind. Das zurückgebildete Phtalimid ist dann ausserordentlich schwer von den Reaktionsprodukten zu trennen, ein Uebelstand, auf den schon Bredt und Hof[1]) aufmerksam machen. Sie gelangten nur zum Ziel, indem sie ihr gegen Natronlauge unempfindliches Reaktionsprodukt damit verrieben und so das Phtalimid in Lösung brachten.

Andererseits kann das Brom leicht bromierend wirken. Erhitzt man Bromphtalimid mit Toluol, so treten sehr bald die stechenden Dämpfe von Benzylbromid auf.

Im Gegensatz zum Patent und den obengenannten Autoren steht Tscherniac[2]), der eine wässerige Lösung von Chlorphtalimid der Destillation unterwarf. Er konstatiert hierbei die Bildung eines Chlorstickstoffes, der sich bei der Destillation im Dunkeln durch fahl leuchtende Explosionen zu erkennen gab.

Ferner fand Tscherniac im Destillat Chlor und Salzsäure, jedoch keine Spur von unterchloriger Säure, deren Abwesenheit beim Schütteln mit metallischem Quecksilber durch Nichtentstehen des Quecksilberoxychlorides nachgewiesen wurde.

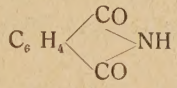
Seliwanoff[3]) und Bender[4]), die mit dem Chlor-Succinimid gearbeitet haben, konstatieren ebenfalls die leichte Ersetzlichkeit des Halogens durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Imids; da sie, namentlich Seliwanoff, Oxydationswirkungen beobachtet haben, so schreiben sie diese lediglich der unterchlorigen Säure zu, während Tscherniac den auftretenden Chlorstickstoff für diese bezichtigt.

Chattaway[5]) stellte eine Menge von substituierten Stickstoffhalogeniden dar. Er beschreibt sie als in den meisten Fällen sehr zersetzlich und nur in der Kälte erhältlich. Meistens

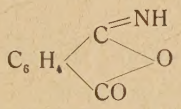
[1]) loc. cit.
[2]) Ber. 34, 4209—14.
[3]) Ber. 25.
[4]) Ber. 19.
[5]) Proc. chem. Soc. 15, 232. Journ. chem. Soc. 75, 1046.

lagerten sich die Verbindungen nach kurzer Zeit in der Weise um, dass das Halogen mit einem Wasserstoff des Phenylrestes, der in Chattaways Körpern Bedingung war, den Platz tauschte unter Bildung von kernhalogenierten Anilen. Dies ist im vorliegenden Falle nicht gut möglich, da der Phtalsäurerest nur schwer halogeniert wird.

Lange Zeit war die Formel des Phtalimids streitig; jetzt nimmt man wohl allgemein die symmetrische Formel

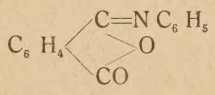


an. Immerhin behauptet Kuhara die Existenz der isomeren Verbindung



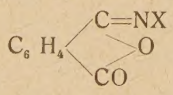
mit dem Schmelzpunkt 192°. Kuhara konnte dieselbe nicht wieder bekommen. Augers[1]) fand das Isophtalimid wieder, ebenso Allendorff[2]) (Schmelzpunkt 187°).

Jedenfalls existieren Derivate der Isoformel, wie dies van der Meulen nachwies, der das Phtalylphenylisoimid



durch Behandlung des Phtalanils mit Acetylchlorid erhielt. Die Schmelzpunkte unterscheiden sich hier erheblich (120—21° für das Iso-, 203° für das normale Derivat). Ich habe hier ebenfalls das Phtalylphenylisoimid erhalten, und wahrscheinlich gleichfalls das Phtalylparatolylisoimid, wo aber die Differenz der Schmelzpunkte wohl eine sehr geringe und die Neigung zum Uebergang in die Normalform eine bedeutend grössere ist.

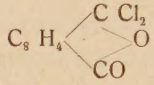
Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Konstitution der halogensubstituierten Phtalimide auch die Formel



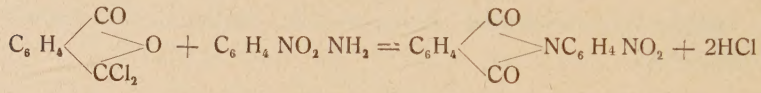
[1]) Ann. chim. phys. (6) 22, 289. V.
[2]) Ber. 24, 2348.

zulässt, oder dass bei den heftigen Reaktionen Umlagerung stattfinden kann.

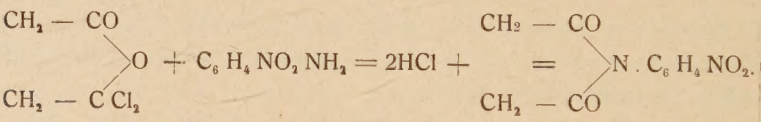
Solche Umlagerungen scheint auch Pawlewski[1]) anzunehmen; in seinen Studien über die Einwirkung von Nitranilin auf Phtalylchlorid, das doch bestimmt die asymmetrische Konstitution



besitzt, erteilt er dem entstehenden Körper, dessen Bildung die Gleichung wiedergibt:



die symmetrische Konstitution, ebenso dem Reaktionsprodukt von p-Nitranilin auf Succinylchlorid:

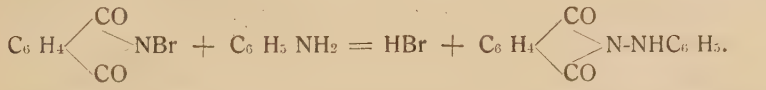


[1]) Ber. 29, 2679. Ber. 28, 1116.

Theoretischer Teil I.

Die vorliegende Arbeit verfolgte zunächst das Ziel, die Einwirkung des Bromphtalimids auf aromatische Primärbasen zu untersuchen.

Es sollte das Bromphtalimid mit den Anilinbasen in folgendem Sinne reagieren:

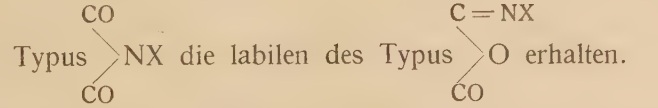


Es wären also im Sinne obiger Gleichung substituierte Phenyl-, Tolyl- etc. Hydrazine entstanden.

Abgesehen davon, dass die Hydrazinderivate der höheren Basen der Anilinreihe zum Teil noch nicht bekannt sind, wurde noch beabsichtigt, die Phtalgruppe nach dem Verfahren von Gabriel[1]) abzuspalten und so zu Hydrazinen der Formel

$$H_2N\text{-}NHR$$

zu kommen, wo R einen beliebigen aromatischen Rest bedeutet. Doch gelang es mir nicht, trotz langer, mühsamer Arbeit, zu Derivaten der Phenylhydrazine . zu kommen, sondern ich erhielt stets Körper, die dem Phtalanil und dessen Homologen entsprachen, mehrfach wurden auch daneben statt der normalen symmetrischen Formen des

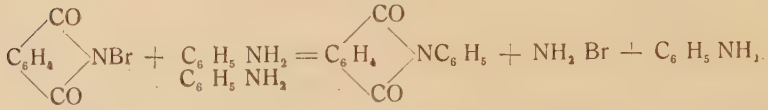


Trotzdem die zur Verwendung kommenden Basen sorgfältig mit Kali getrocknet und stets frisch destilliert wurden, erhielt ich hier immer die gleichen Resultate. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden, warum die (überaus heftigen) Reaktionen nicht im gewünschten Sinne verliefen.

[1]) Ber. 22 II 2223

1) Gemäss einer bereits erwähnten, von Tscherniac[1]) gemachten Beobachtung über die Bildung von Halogenstickstoff bei der Destillation von N-Chlorphtalimid konnte ein Bromstickstoff von der Formel $N H_2Br$ entstehen.

Die Formulierung wäre dann folgende:



Das zweite Molekül der Base wurde zugesetzt, um die eventuell entstehende Bromwasserstoffsäure zu binden.

Ein Bromstickstoff von der Formel NH_2 Br ist in der Literatur nicht bekannt. Doch ist über die Verbindungen des Broms mit Stickstoff noch sehr wenig gearbeitet worden, und ausserdem sind es meist ältere Arbeiten, die heute noch massgebend sind.

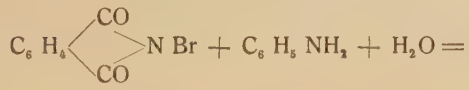
Hingegen sind zahlreiche Arbeiten über Chlorstickstoff und namentlich Jodstickstoff auch in neuerer Zeit veröffentlicht worden und nach den eingehenden Versuchen von V. Meyer[2]), Gattermann[3]), Chattaway[4]), Hugot[5]), Ruff[6]) ist es kaum zu bezweifeln, dass Halogenstickstoffe von der Formel NH_2 X, resp. eines Multiplums derselben bekannt sind. In der Tat sprach ein eigentümlicher süsslicher Geruch, dem des Nitrobenzols ähnlich, und die schweren Dämpfe, die bei den heftigen Reaktionen auftraten und nicht den Geruch der verdampfenden Base besassen, für diese Annahmen.

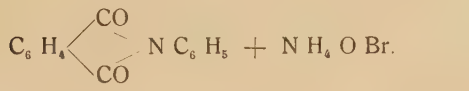
Sollte aber der Geruch wirklich dem Nitrobenzol resp. dem Nitrotoluol zuzuschreiben sein, so wäre diese Oxydation mit Tscherniac[7]) der Wirkung dieses Bromstickstoffes zuzuschreiben.

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. 21, I 26.
[3]) ibid. 751.
[4]) Chem. News 74, 267.
Proc. Chem. Soc. 15, 518—22.
Amer. Chem. Journ. 24, 138—58, 159—67.
[5]) Ann. Chim. Phys. 21, 5—87.
[6]) Ber. 33, 3025—29.
[7]) loc. cit.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass durch nicht zu vermeidende Spuren von Wasser sich unterbromige Säure bildete. Das Bromphtalimid ist aber gegen Wasser bei der Temperatur dieser Reaktion im höchsten Grade empfindlich. Dies musste ich später bei den Additionsreaktionen mehrfach erfahren. Selbst die Spuren von Wasser in Benzol, das nicht gut über Natrium getrocknet war, reichten mehrmals hin, um die entstehenden Substanzen zu zersetzen.

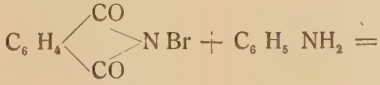
Die Formulierung wäre dann nachstehende:





Auch für diese Möglichkeit lassen sich Belege aufführen, so zunächst die oben erwähnten Tatsachen, ferner der Umstand, dass die Filtrate, mit konzentrierter Schwefelsäure heiss behandelt, deutlich den eigentümlichen Geruch der unterbromigen Säure aufwiesen.

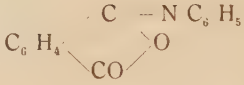
Schliesslich kann man beide Hypothesen kombinieren, indem ein eventuell entstehender Bromstickstoff äusserst empfindlich gegen warmes Wasser sein müsste und damit unterbromigsaures Ammonium liefern dürfte.



$$NH_2\ Br + H_2\ O = NH_4\ O\ Br.$$

Eigentümlich ist es, dass bei der starken Reaktion sowohl beim Anilin als auch beim p-Toluidin mehrfach neben der stabilen normalen auch die labilen Iso-Formen auftraten, beim p-Toluidin traten zwei Modifikationen sogar fast stets zugleich auf.

Das bei der Reaktion mit Anilin entstehende Phtalylphenylisoimid



wurde zuerst von van der Meulen und van Dorp[1]) dargestellt, indem sie das Phtalanil mit Acetylchlorid erhitzten. Dieser Körper konnte durch seinen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (120—121°) identifiziert werden und die Analyse bestätigte sein Vorhandensein, während er sich gleichzeitig scharf vom Phtalanil mit dem Schmelzpunkt 203° unterscheidet.

Anders liegt die Sache beim Toluidin, wo Kuhara[2]) beim o-Toluidin die labile Form erhalten haben will, was von Hoogewerff und van Dorp energisch bestritten wird.

Beim p-Toluidin bekam ich nun stets zwei Körper, einen hellgrün gefärbten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiss wurde und stets bei 202½° schmolz. Es war dies das normale p-Tolylphtalimid. Piutti[3]) gibt den Schmelzpunkt zu 201—202°, in einer späteren Arbeit[4]) 202°—203° an; Fröhlich[5]) findet ihn bei 204°.

Der zweite Körper krystallisierte aus dem Filtrat in gelben Nadeln, die trotz Tierkohle und Umkrystallisierens aus Alkohol stets hellgelb blieben. Er schmolz immer bei 199—200°.

Piutti und Abati[6]) fanden nun im Verein mit Castellaneta[7]), dass bei mehreren Phtalimiden bei der Substitution zwei Modifikationen entstehen, eine weisse und eine gelbe Form, die meist gleichzeitig auftreten.

Ganz gelb erhält man nach ihren Angaben das Imid beim Krystallisieren aus heissem Alkohol, ganz weiss bei Behandlung mit Benzol bei gewöhnlicher Temperatur.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 282—87.
[2]) Am. Chem. Journal 3. 26.
[3]) Ber. 16, 1320.
[4]) Ber. 36 I 996.
[5]) Ber. 17, 2679.
[6]) Ber. 36 I 996.
[7]) Dissertation Orosi 16, 289.

Nach Piuttis und Abatis Angaben verhalten sich diese Körper beim p-Methoxyphenylphtalimid wie folgt:

1. Die weisse Form: wird beim Erwärmen zwischen 140° und 150° gelb, bei 155° wieder weiss, sie schmilzt bei 162° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Bei Gegenwart von Lösungsmitteln (ausser Benzol) wird der Körper gelb, bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Umkrystallisieren erhält man ihn aus Alkohol gelb, aus Benzol, Toluol und Ligroin fast immer weiss.

2. Die gelbe Form: wird bei 158,5° weiss und bleibt so bis 161,5°, sie schmilzt dann zu einer gelben Flüssigkeit, beim Abkühlen erstarrt diese zu einer teils weissen, teils gelben Masse. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist ähnlich wie das der weissen Form.

Piutti und Abati haben ihre Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Ihre Meinung ist, es seien möglicherweise zwei verschiedene Formen des gleichen Imids, deren Schmelzpunkte eng beisammen liegen, und es liege vielleicht eine Art Dimorphismus vor.

Die beiden von mir erhaltenen Derivate des p-Toluidins schliessen sich eng an obige Arbeit, die ich leider erst später kennen lernte, an. Die verschiedene Färbung und die überaus nahen Schmelzpunkte charakterisieren die Körper als Formen, wie sie von Piutti und Abati beschrieben werden. Es ist aber möglich, dass hier ein Isomeres des p-Tolylphtalimids entstanden ist, oder jedenfalls eine Modifikation der Normalform. Es war nach vorliegenden Daten nichts Näheres zu entscheiden und es müssten weitere Veröffentlichungen der beiden italienischen Forscher abgewartet werden.

Die Reaktion verläuft ferner stets unter Bildung von Farbstoffen, die beim Anilin und namentlich beim p-Toluidin nur schwach auftraten, beim o-Toluidin und auch beim m-Toluidin aber ziemlich stark wurden.

Charakteristisch sind bei verschiedenen Basen die Nuancen der entsprechenden Farbstoffe.

Anilin liefert einen rot-violetten, p-Toluidin einen grünen, o-Toluidin einen dunkelvioletten, m-Xylidin einen feurigroten Farbstoff als Nebenprodukt.

Diese Farbstoffe scheinen den Mauvëinen verwandt zu sein.

Der Anilinfarbstoff färbt nur ganz schwach in graublauen Tönen, der des p-Toluidin gar nicht. Der Farbstoff des o-Toluidins hingegen färbt recht hübsch im neutralen oder schwachsauren Bade direkt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle in pfirsichblühroten Tönen an.

Mit dem Farbstoff des m-Xylidin wurden keine Versuche gemacht.

Gegen Alkali sind sie aber recht unbeständig; die Farben gehen in ein lichtes Graublau über.

Diese Farbstoffe färben die entstehenden Reaktionsprodukte häufig stark und sind nur schwer weg zu bringen, so namentlich beim o-Toluidin.

Sie verdanken ihr Entstehen jedenfalls einer Oxydationswirkung des Broms, in welcher Form dieses auch immer die Oxydation hervorrufen mag.

Es wurde ferner ein Versuch gemacht, Bromphtalimid nach der Grignardschen Reaktion mit Aceton zu kombinieren. Hiebei zeigte sich jedoch die labile Natur des Broms äusserst deutlich, indem statt der erwünschten Anlagerung eine Bromierung des Acetons eintrat, während zugleich Phtalimid zurückgebildet wurde.

Das Bromaceton liess sich leicht durch sein äusserst agressives Verhalten den Schleimhäuten gegenüber nachweisen.

Es ist möglich, dass intermediär gebildetes Magnesiumbromid dabei als Bromüberträger diente, denn die Bromierung des Acetons bei der gewiss nicht hohen Reaktionstemperatur ist höchst merkwürdig zu nennen.

Doch wurden keine weiteren Versuche nach dieser Richtung hin angestellt.

Theoretischer Teil II.

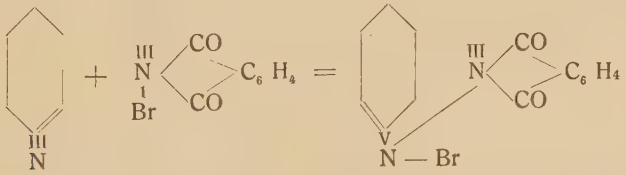
Da mit den Primärbasen keine befriedigenden Resultate erhalten werden konnten, so versuchte ich es mit tertiären Aminen. Ein flüchtiger Versuch mit Dimethylanilin führte zu nichts und ich wandte mich der Reihe der Pyridinbasen zu.

Nach einer Reihe von missglückten Versuchen und nach verschiedenen eingreifenden Aenderungen der Methode gelang es mit Pyridin einen neuen Körper zu erhalten, der sich als Additionsprodukt erwies.

Addition ist nur da möglich, wo das N der Pyridinbasen kein Wasserstoffatom mehr bindet.

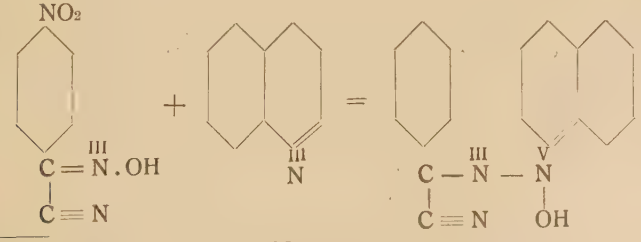
Die Additionsmöglichkeit beruht auf dem Uebergang des Pyridin-Stickstoffs vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand, ein Verhalten, das es gegen sehr viele Körper zeigt.

Neu ist jedoch, dass hier eine einfache Bindung zwischen dem fünfwertigen Pyridinstickstoff und dem dreiwertigen Stickstoff des Bromphtalimids entsteht, wobei das Brom an das Pyridin-Stickstoffatom angelagert wird.



Sehen wir die Litteratur durch, so ergibt sich nur ein einziger Fall, bei dem diese Art der Verknüpfung bekannt ist.

Zimmermann[1]) liess Chinolin auf p-Nitrobenzocyanaldoxim einwirken und kam zu einem Additionsprodukt.



[1]) J. pr. Chem. 66, S. 353—86.

Er stellte diesen Körper durch Zusammenbringen der Komponenten in heissem Toluol dar und fällte durch Petroläther, analog den von mir eingeschlagenen Bedingungen.

Zimmermann beschreibt den Körper als sehr unbeständig; er zersetzt sich mit schwach dissoziierten Lösungsmitteln spontan bereits bei 100°. Diese Eigenschaften entsprechen auch den von mir dargestellten Substanzen.

Die Additionsfähigkeit der Basen der Pyridinreihe und ebenso der Chinolin- und Acridin-Reihe ist seit langem bekannt. Verbindungen mit Metallen und Metallhalogeniden sind in grosser Zahl dargestellt worden. Ebenso leicht gelingt bekanntlich die Anlagerung von Jodmethyl und ähnlichen Körpern.

Wedekind[1]) hat die Bedingungen präzisiert, unter welchen neben dem Halogen saure Gruppen addiert werden können.

Er sagt, dass der tertiäre Aminstickstoff nur wenig Neigung zeige, mehr als einen negativen Rest aufzunehmen. Ausnahmen machen aber mehrere Gruppen.

Dies sind die Halogenide schwacher Säuren, die kein Carboxyl enthalten, und ferner sogar sauerstoffhaltige Ketten sehr schwach negativer Natur. Sie werden leicht addiert.

Zur ersten Gruppe gehört das Pikrylchlorid, das die Verbindung

$$C_5 H_5 N. \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C_6 H_2}} (N O_2)_3$$

liefert, wie dies Wedekind gefunden hat. Es ist ein gelbliches Pulver, das sich bereits bei 115° zersetzt, in Benzol und Aether schwer löslich ist. Es zersetzt sich an der Luft, mit Wasser, Alkohol, Eisessig, Eigenschaften, die denen des Bromphtalimid-Pyridin frappant ähnlich sind.

Die zweite Ausnahme wird durch Arbeiten mit monohalogenierten Ketonen erläutert, wobei hauptsächlich Monochlor- und Bromaceton und -acetophenon verwendet wurden.

So stellte bereits Bamberger[2]) das Additionsprodukt von Pyridin und Bromacetophenon, dem sogen. Phenacylbromid her.

$$C_5 H_5 N. \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C H_2}} — CO — C_6 H_5$$

[1]) Ber. 32,511. Ann. 318, 90—116.
[2]) Ber. 20, 3338.

Diese Arbeit wurde später von Knuttel[1]) und Hartong van Ark[2]) wieder aufgenommen und auch auf die halogenierten Acetone ausgedehnt.

Gleichzeitig arbeitete Göhlich[3]) an den entsprechenden Derivaten des Chinolins, Chinaldins, Tetrahydrochinolins und Isochinolins.

Diese Arbeiten wurden auch mit den Basen unternommen, deren Stickstoff noch an Wasserstoff gebunden war. So arbeiteten Störmer und Burckert[1]) über die Einwirkung von Piperidin auf Bromacetophenon und auch Knuttel und Göhlich berührten diese Gebiete.

Vergleichen wir die erhaltenen Resultate, so finden wir, dass bei den am Stickstoff hydrierten Basen keine einheitliche Reaktion erzielt werden konnte.

Knuttel erhielt in der Hauptmenge salzsaures Piperidin und nur sehr wenig Acetonylpiperidin; Störmer und Burckert bekamen in komplizierter Reaktion zunächst bromwasserstoffsaures Phenacyl-Piperidin, in sekundärer Reaktion dann ein Additionsprodukt mit zwei Molekülen Acetophenon.

Göhlich konnte beim Tetrahydrochinolin nur das halogenwasserstoffsaure Salz gewinnen.

Dagegen lieferten Pyridin und Chinolin glatte Additionsprodukte, die ziemlich beständig waren.

Charakteristisch ist bei allen diesen Derivaten die leichte Zersetzung durch Alkali, sogar durch verdünnte Sodalösung. Die Base lässt sich mit feuchtem Silberoxyd entweder gar nicht gewinnen, oder zersetzt sich sofort, meist tritt tiefgehende Spaltung ein. Reduktion ist unmöglich, da bei allen Versuchen zunächst Spaltung in die Komponenten eintritt, die eventuell dann einzeln reduziert werden. Auch die Oxydation ist nicht zu regeln, sie führt meistens direkt zu Benzoesäure und dergleichen.

Bei der Verwendung von Chinaldin erhielt Göhlich nur in sehr geringen Mengen das Additionsprodukt und kam erst beim Arbeiten im geschlossenen Rohr zu besseren Resultaten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 236, 580.
[2]) Arch. d. Pharm. 238, 321—40.
[3]) Arch. d. Pharm. 236, 635—40.
[4]) Ber. 31, 2541.

Mir gelang es hingegen, das Chinaldin-Additionsprodukt auch im offenen Gefäss, wenn auch unter Schwierigkeiten, darzustellen.

Eigene Ergebnisse.

Meine Arbeiten über die Anlagerung von Bromphtalimid begannen mit Pyridin.

Das Pyridin-Additionsprodukt ist sehr leicht veränderlich. Nach kurzem Stehen wird dieser Körper bereits gelb und verschmiert sehr bald zu einem braunen Harz, unter starkem Pyridingeruch.

Etwas stabiler, aber auch recht veränderlich war das Chinolinderivat. Ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit, wird es ebenfalls bald rosa oder gelblich, erhält sich aber einigermassen in diesem Zustande und kann eventuell wieder gereinigt werden.

Ich beschloss nun, zu untersuchen, inwieweit Substitution an verschiedenen Stellen die Stabilität dieser Körper beeinflussen würde.

Die Ortho-Methylierung ist der Stabilität nicht günstig, wie schon Göhlich seine Schwierigkeiten mit dem Chinaldin hatte.

Der von mir dargestellte Körper ist mindestens ebenso labil wie das Chinolinderivat selbst und lässt sich überdies nur in kleinen Mengen gewinnen.

Anders ist es mit dem Py3-Bromchinolin. Dies ist ein durchaus beständiger Körper, der keine Verfärbung zeigt und sich nicht verändert.

In gleichem Masse gilt dies vom p(Bz3)-Nitrochinolin. Auch hier ist die Stabilität sehr erhöht, und die schönen Krystalle dieser Substanz verändern sich nicht, sind auch bedeutend beständiger gegen dissociierte Lösungsmittel.

Um zu grösseren Komplexen zu gelangen, wählte ich noch das β-Naphtochinolin. Da dies bereits ein System von drei Ringen bildet und isomer mit Acridin ist, musste es sehr stabil sein.

Diese Ueberlegung hatte mich nicht getäuscht. Der entsprechende Körper erwies sich als durchaus beständig und ähnelte in seinem Wesen teils dem Nitrochinolinderivat, teils dem des Acridin's.

Das letztere ist ein wunderschöner Körper, der sofort analysenrein ist, und der Zersetzung nicht im Mindesten unterworfen ist.

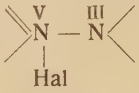
Schliesslich wurde noch Alizarinblau versucht. Da dieser Körper zwei Hydroxylgruppen enthält, so musste er ein verschiedenes Verhalten zeigen, trotz des grossen Komplexes.

In der Tat ist dieser Körper äusserst veränderlich, denn seine rote Farbe geht bald in eine blaue über, ein Beweis von der Reaktionsfähigkeit der intakten Hydroxylgruppen. Mehrfache Versuche zeigten, dass das Brom auch auf die Hydroxylgruppen verändernd wirken kann; dabei entstehen Substanzen, die durchaus das Verhalten von Leukokörpern zeigten.

Gleichzeitig trat bei dieser Einwirkung ursprünglich sofortige Entfärbung ein, während bei der Addition eher gelbe oder orangefarbene Töne auftraten.

Wurde die Reaktion wie zuletzt richtig geleitet, so trat auch hier keine Entfärbung, sondern nur Umschlag des Tones vom violettbraun in rot ein.

Alle diese Körper haben eigentümliche gemeinsame Eigenschaften, die Charakteristika der Bindung



zu sein scheinen:

1) Sie sind in den unteren Gliedern leicht, später schwerer zersetzlich, unter Verfärbung und Verschmierung.

2) Säuren zersetzen sie mässig leicht, Wasser und Alkohol in der Wärme, Alkali grossenteils bereits in der Kälte.

Dabei wird Phtalimid und die Base zurückerhalten, Brom geht in HOBr über.

3) Sie besitzen eigenartige Krystallformen, indem sie in rosetten- oder sternförmig gruppierten Nadeln krystallisieren, zum Teil daneben auch in Prismen.

4) Sie sind sämtlich in warmem Benzol und Chloroform löslich, ziemlich unlöslich in Ligroin und Aether.

5) Substitution im Kern in m- oder p-Stellung erhöht, wie schon erwähnt, die Stabilität. Substitution in o-Stellung schwächt oder erhöht wenigstens die Stabilität nicht.

6) Die freien Basen mit feuchtem Ag_2O zu erhalten, ist unmöglich wegen der Unbeständigkeit der Körper gegen Wasser.

7) Aus dem gleichen Grunde, wegen der zu frühen Zersetzung, ist Oxydation unmöglich.

8) Auch Reduktion ist nicht durchzuführen, da die Körper vor dem Einwirken des Reduktionsmittels zerfallen und dann höchstens die Komponenten reduziert werden.

In der ursprünglichen Absicht, eine Reduktion herbeizuführen, wurde das Pyridinderivat in mannigfacher Weise behandelt, zuletzt in absolut-alkoholischer Lösung mit Kupfer-Zink. Nach sehr langen, überaus mühevollen Bestrebungen gelang die Isolierung zweier reiner Körper. Es erwies sich aber, dass es keine Reduktionsprodukte waren, sondern dass nach Abspaltung des Phtalimids unter dem Einfluss von Brom-Zink zwei zinkhaltige Körper entstanden waren, deren Zink gegen Schwefelwasserstoff nicht reagierte.

Mehrere nähere Untersuchungen und Analysen zeigten, dass der eine Körper die Formel

$$C_5 H_5 N \,.\, C_5 H_5 N \,.\, Zn\, Br_2$$

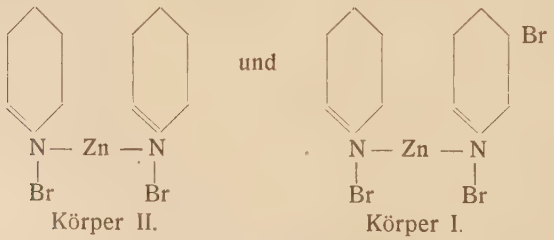
besass, der zweite aber die Formel

$$C_5 H_5 N \,.\, C_5 H_4 Br\, N \,.\, Zn\, Br_2$$

sodass im ersten Fall zwei Pyridinkomplexe, im zweiten Fall ein Pyridin und ein 3-Brompyridin mittelst Bromzink aneinander getreten waren.

Da das Zink maskiert ist, dürfte es wohl zwischen den Stickstoffatomen stehen.

Man erhält dann die Formel



Körper II. Körper I.

Die Einzelheiten sind im experimentellen Teile beschrieben.

Wie sind nun diese komplizierten Reaktionen zu stande gekommen?

Die Entstehung des Körpers II

$$C_5\,H_5\,N\,.\,C_5\,H_5\,N\,.\,Zn\,Br_2$$

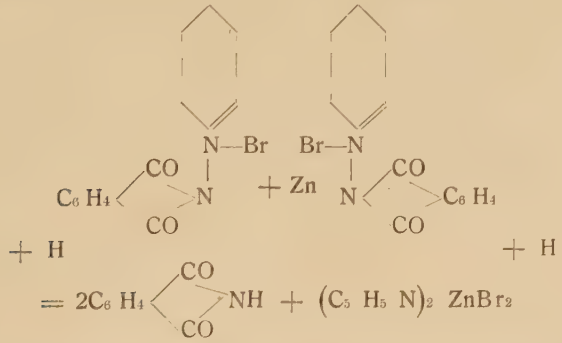
dürfte wohl versuchsweise unter jedem Vorbehalt so zu erklären sein:

Da ein guter Teil des Alkohols zu Aldehyd oxydiert worden ist, muss ersterer partiell reduzierend gewirkt haben.

Es wurde zuerst Brom abgespalten, unter gleichzeitigem Freiwerden von Pyridin. Dabei bildete sich auch durch Oxydation des Alkohols zum Aldehyd Wasserstoff, der seinerseits sich an je ein Molekül des Phtalimidrestes anlagerte, unter Regenerierung des letzteren.

Ein Teil des Broms vereinigte sich mit dem Zink zu Bromzink, und ein Molekül desselben trat in Verbindung mit zwei freigewordenen Pyridinkernen.

Schematisch lässt sich dies so wiedergeben:



Die Oxydation des Alkohols lässt sich so erklären:

$$CH_3 - CH_2OH + Br = CH_3 - CH_2\,.\,OBr + H$$

Ester der unterbromigen Säure.

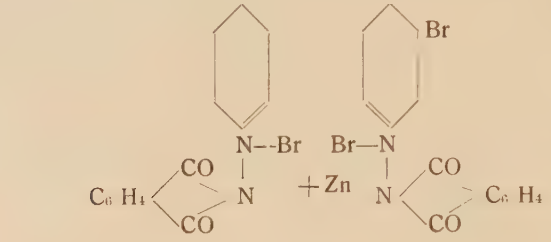
Durch die geringe Wassermenge wurde dieser Ester verseift unter Freiwerden von HOBr, welche nun den Alkohol oxydierte, während die entstehende HBr sich mit dem Zink zu Bromzink verband, wodurch ebenfalls Wasserstoff frei wurde, der seinerseits wieder Phtalimid regenerierte.

Das Vorhandensein aller dieser Substanzen liess sich nachweisen; Aldehyd und Pyridin durch den Geruch, Unterbromigsäureester durch eine momentan auftretende, schnell verschwindende Gelbfärbung, Phtalimid im alkoholischen Filtrat.

Körper II scheint auf ähnliche Weise gebildet worden zu sein; der Ester der unterbromigen Säure wurde dabei von Wasserstoff beeinflusst, und das freiwerdende Brom respektive die HOBr bromierte in der Hitze einen Teil des freigewordenen Pyridins, das nun unter der Vermittlung vom Bromzink mit einem Molekül Pyridin zu dem Körper

$$C_5 H_5 N \,.\, C_5 H_4 Br N \,.\, Zn Br_2$$

zusammentrat.



$$= 2C_6 H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} NH + Zn Br_2 \,.\, C_5 H_5 N \,.\, C_5 H_4 Br N.$$

Neben den Hauptreaktionen laufen aber hier so viele Nebenreaktionen mit basischen Zinksalzen, freiem Pyridin, Bromverbindungen des Alkohols etc. einher, dass jede einheitliche Formulierung gequält erscheinen muss.

Experimenteller Teil.

Darstellung des N—Bromphtalimids $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N\,Br.$

Hiezu wurde die Vorschrift des D. R. P. 102068[1]) und die Angaben von Bredt und Hof[2]) benützt.

Zwanzig gr. Phtalimid werden in eine Lösung von 6,4 gr. festem NaOH in 250 cc destilliertem Wasser eingetragen und das Ganze auf 0^0 abgekühlt. (Lösung I).

21,7 gr. Brom und 500 cc destilliertes Wasser werden ebenfalls gut vermischt und gleichfalls auf 0^0 abgekühlt. (Lösung II).

Nun wird Lösung I in Lösung II eingetragen, wobei gut geschüttelt werden muss. Es scheidet sich unter starker Gasentwicklung ein schaumiger Niederschlag von weisser oder crème Farbe aus. Nach Aufhören der stärksten Gasentwicklung wird der Kolben verstopft und solang geschüttelt, bis die letzten Teilchen Brom verschwunden sind. Hiebei ist der Stopfen öfter zu lüften. Nun stellt man den Kolben am Besten eine Viertelstunde in den Eisschrank.

Hierauf wird scharf abgenutscht, mit wenig Eiswasser gewaschen und sofort auf Thon getrocknet. Ist der Niederschlag halbwegs trocken, so wird er in den Exsiccator gebracht. Ich benützte hiezu vorteilhaft eine grosse Glocke, auf deren Boden eine Schale mit Schwefelsäure stand, um die herum das Bromphtalimid auf Filtrierpapier ausgebreitet wurde. Zwecks Abhaltung des Lichtes wurde die Glocke verhüllt. Im Trockenschrank bei höherer Temperatur darf absolut nicht getrocknet werden, da sich der Körper leicht zersetzt.

Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol; dieses muss sorgfältig über Natrium getrocknet sein und darf kein Toluol enthalten, da dieses eventuell Benzylbromid bilden kann.

---

[1]) Friedländer V, S. 149.
[2]) Ber. 33 I, S. 21

Eine zweite Krystallisation geschieht am Besten aus Chloroform. Das Bromphtalimid fällt daraus in weissen Nadeln aus, die bei etwa 180° weich werden und bei 206—207° schmelzen.

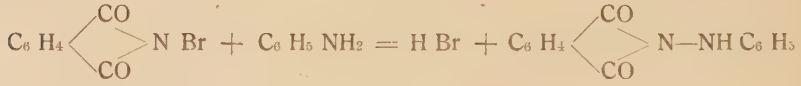
Auf die Temperatur muss genau geachtet werden. Unter 0° geht die Bromierung sehr schwer vor sich, während bei Steigerung der Temperatur leicht oxydierende Wirkungen eintreten, die zu Anthranilsäure führen. Namentlich Lösung II soll genau 0° sein.

Auf diese Weise erhält man Ausbeuten von ca. 60%, die in wässeriger Lösung nicht gesteigert werden können wegen partieller Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff sind die Ausbeuten besser, aber man muls dann im Soxhlet-Apparat extrahieren und kann nur geringe Mengen verarbeiten.

Bromphtalimid zersetzt sich mit hydroxylhaltigen Körpern, liefert mit heissem Toluol Benzylbromid, ist gegen hydroxyl-freie Säuren in der Kälte ziemlich beständig, in der Wärme wird es sofort zersetzt.

Versuche mit Anilin.

Es wurde angenommen, dass Brompntalimid mit Anilin der Formel:



reagieren würde.

Um die entstehende Bromwasserstoffsäure zu binden, wurde ein zweites Molekül Anilin zugegeben.

Beim Zutropfen des Anilins zum Bromphtalimid, das sich in einem trockenen Erlenmeyer befand, trat äusserst heftige Reaktion ein, während sich bromwasserstoffsaures Anilin auszuscheiden begann.

Zugleich entwickelten sich weisse Dämpfe und es trat neben dem Geruch des Anilins ein eigentümlicher süsslicher Geruch auf. Der Kolben wurde sehr heiss. Jodkaliumstärkepapier wurde durch die Dämpfe nur ganz schwach gebläut.

Nachdem der Kolben sich abgekühlt hatte, wurden ca. 200 cc Wasser und etwas Salzsäure zugegeben. Es blieb dann eine

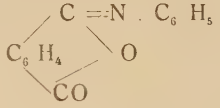
syrupöse rotbraune Masse auf dem Boden des Kolbens, während die Lösung fast klar war.

Es wurde nun etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt, unter gutem Umrühren, und heiss filtriert. Der Rückstand bildete eine schwarzbraune klumpige Masse, das Filtrat war schwach rosa und enthielt etwas schwarzes Oel. Es trat ein leichter Geruch, ähnlich dem von Nitrobenzol auf.

Der Rückstand wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit destilliertem Wasser ausgewaschen, abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ich erhielt schöne, schwach rosa gefärbte Nadeln. Diese wurden beim nochmaligen Umkrystallisieren weiss und zeigten den Schmelzpunkt 232°, somit war es Phtalimid.

Die alkoholische Lösung wurde nun mit Wasser bis zur Trübung versetzt, wobei lange rosa Nadeln ausfielen. Sie wurden nochmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 120—121°.

Das Studium der Literatur zeigte, dass dieses Produkt Phtalylphenylisoimid war



was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Stickstoffbestimmung.

0,1308 gr. Substanz gaben bei 748 m/m Druck und 16° 6,9 cm³ N.

N berechnet = 6,28 %
N gefunden = 6,09 %

Es war identisch mit dem von van der Meulen und van Dorp[1]) erhaltenen Produkt.

Bei anderen Versuchen erhielt ich ebenfalls Phtalimid statt des Phtalylphenylisoimids aber ebenso häufig das normale Produkt Phtalanil, das meist sofort bei 200—201° schmolz.

Das im Filtrat befindliche schwarze Oel wurde auf Grund seiner Schwere vom Wasser getrennt. Es erstarrte teilweise in

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 282—87.

der Kälte. Aether nahm es mit hellrotgelber Farbe auf, während Salzsäure starke Violettfärbung hervorrief.

Das Oel wurde in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung gab mit NaOH versetzt schwachen Anilingeruch.

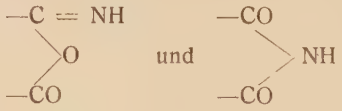
Es wurde nun der Aether abdestilliert. Bei 185° färbte sich der Destillationskolben violett und bei 186° gingen ein paar Tropfen rotes Oel über, das stark ammoniakalisch roch. Bei 285° begann Phtalsäure überzudestillieren, die im Kondensationsrohr zu glänzenden Krystallen erstarrte.

Es lag hier wohl nur ein zufälliges Reaktionsprodukt vor, denn bei späteren Versuchen erhielt ich das Oel nur noch ein Mal in sehr geringer Menge.

Weitere Versuche, deren Bedingungen mehrfach geändert wurden, ergaben kein besseres Resultat. Immer wurde Phtalylphenylisoimid oder Phtalanil gefunden, Körper, die fast immer beim ersten Umkrystallisieren rein waren. Daneben erhielt ich mehr oder weniger reines Phtalimid.

Auch in Benzollösung wurde ein Versuch gemacht. Die Reaktion war minderheftig, auch unterblieb die dunkle Färbung, das Resultat war aber ebenfalls Phtalanil.

Es scheint, dass möglicherweise ein ziemlich leichter Uebergang zwischen den beiden tautomeren Formen



stattfindet.

Versuche mit para-Toluidin.

Ich ging nunmehr zum p-Toluidin über, in der Hoffnung, bei diesem festen Körper bessere Resultate zu erzielen.

Das p-Toluidin wurde für die Versuche sorgfältig umkrystallisiert und getrocknet.

Die Reaktion (1 Mol. Bromphtalimid und 2 Mol. p-Toluidin) verlief ebenfalls heftig wie beim Anilin. Diesmal kochte ich 2—3 Stunden am Rückflusskühler. Rückstand war ein brauner Syrup, der zum grössten Teil erstarrte. Es wurde nun ebenfalls mit salzsäurehaltigem Wasser aufgekocht, heiss filtriert, ge-

waschen, und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Hier erhielt ich einen hellgrünen Körper, der zwischen 190—200° schmolz. Mehrmals umkrystallisiert, zeigte er den konstanten Schmelzpunkt 202½° und erwies sich als para-Tolylphtalimid.

Das Filtrat lieferte einen braunen Niederschlag, der aus wässerigem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zu hellgelben Nadeln wurde, deren Schmelzpunkt bei 199—200° lag.

Es war wahrscheinlich die Iso-Verbindung oder jedenfalls nach der Annahme von Piutti eine Modifikation der Normalform. Doch liegen hier die Schmelzpunkte so nahe beisammen, dass eine sichere Trennung der beiden Körper, des Tolylphtalimides und des Phtalyltolylisoimides, sich nicht durchführen lässt. Immerhin lässt sich der gelbe Körper nicht entfärben; so oft er auch mit Alkohol und Tierkohle gekocht wurde, er fiel immer wieder gelb aus, während der grüne Körper seine Farbe leicht verlor.

Die gelbe Farbe ist aber nach den Angaben von Piutti und Abati[1]) für den Isokörper resp. die Nebenform charakteristisch, sodass ich ihn wohl als solchen annehmen kann.

Nun versuchte ich zum Ziele zu kommen, indem ich der Schmelze Zinkchlorid zusetzte.

Das erste Mal trieb ich die Schmelze im Oelbad bis 220°, dabei wurde konstant Wasser abgespalten. Ich ging dann mit der Temperatur bis 250° und erhielt eine schwarze Masse, die mit Wasser und Salzsäure ausgekocht wurde.

Der Rückstand löste sich in heissem Alkohol fast vollständig auf mit tiefbraungrüner Farbe und Fluorescenz, es konnten aber nur Schmieren mit Wasser gefällt werden und es fand sich Phtalimid als einzig fassbares Produkt vor.

Ich wiederholte den Versuch; die Wasserabspaltung begann bereits bei 100° und es resultierte eine syrupöse Masse, die bei 120° lebhaft schäumte. Bei 140—150° wurde die Reaktion noch stärker. Es wurde stark gerührt und nach einer halben Stunde gestand alles zu einem Teig. Die Dauer der Schmelze betrug

[1]) Ber. 36 I 996.

ca. 1½ Stunden. Die Temperatur wurde schliesslich bis 160° gesteigert, dann wurde erkalten gelassen und mit Wasser und Salzsäure ausgekocht.

Es hinterblieb ein schwarzer krystallinischer Körper, der sich in Alkohol mit tiefroter Farbe glatt löste. Mehrfach als Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich das p-Tolylphtalimid mit dem Schmelzpunkt 202½° als hellgrüne Nadeln, die später weiss wurden.

Das Filtrat vom Alkohol wurde mit Wasser gefällt. Es entstand ein hellbrauner Niederschlag in geringer Menge. Mehrfach aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, waren es gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°, also wahrscheinlich das Phtalyltolylisoimid.

Das Chlorzink hatte also an den Ergebnissen nichts geändert, höchstens vielleicht die Mengenverhältnisse zwischen Normal- und Isokörper verschoben.

Ist beim Anilin das Auftreten rot-violetter Farbstoffe hervortretend, so gibt das p-Toluidin eine grüne Färbung als Charakteristikum. Noch bedeutend stärker und wichtiger ist die Bildung von Farbstoffen bei der Verwendung von o-Toluidin, wo ich Wolle, tannierte Baumwolle und Seide leicht direkt färben konnte.

Versuche mit ortho-Toluidin.

Beim Zusammenbringen der Komponenten (1 Mol. Bromphtalimid auf 2 Mol. o-Toluidin) trat auch hier sehr heftige Reaktion ein, die Masse wurde sofort ganz dunkel-violett, fast schwarz.

Nach dem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser war diese saure Lösung ebenfalls stark rot-violett gefärbt. Der Rückstand wurde sehr gut mit heissem Wasser gewaschen und sah dann etwa wie roter Phosphor aus.

Dieser Körper verlor seine Farbe nicht, oder nur sehr wenig beim Umkrystallisieren. Er gab schön violett gefärbte Nadeln, die sich aber als Phtalimid entpuppten.

Die saure Lösung wurde ausgeäthert, der Aether nahm eine tief rot-violette Farbe an. Der Farbstoff wurde der alkoholisch-

ätherischen Lösung durch Wasser entzogen. Beim Aufnehmen mit Wasser ging der Farbstoff in letzteres mit rotblauer Farbe.

Ich färbte damit direkt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle, die schön pfirsichblütenrot wurden. Die Farbe war jedoch sehr leicht veränderlich.

Versuch mit ortho-Nitranilin.

Auch ein Versuch mit o-Nitranilin führte zu nichts. Die Schmelze erschien rotbraun mit Stich ins Violette. Doch konnte nur Phtalimid und unverändertes Nitranilin isoliert werden.

Versuch nach Grignard.

Schliesslich wurde noch versucht, das Bromphtalimid auf ein Keton nach Grignard wirken zu lassen und hiezu Aceton genommen.

Da das Bromphtalimid in Aether unlöslich ist, so wurden 10 gr. Bromphtalimid und 2 gr. Magnesium in absolutem Aether fein suspendiert, und dann im Grignard-Apparat langsam 3 gr. Aceton zutropfen lassen unter gutem Rühren. Mässige Reaktion, das Magnesium löste sich zum Teil. Die Reaktion war nach etwa einer Stunde fertig.

Nach einigen Stunden wurde zuerst Wasser, dann 25%ige Schwefelsäure unter Eiskühlung zugeführt. Reaktion war ziemlich heftig, und es entstand ein weisser Niederschlag, der mit Phtalimid identifiziert wurde.

Der Aether wurde im Scheidetrichter abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Es hinterblieb etwas Oel von fürchterlich stechendem Geruch, das die Schleimhäute der Nase und die Augen aufs Aeusserste angriff. Schon daran konnte es als Bromaceton erkannt werden.

Das Brom hatte also in das Acetonmolekül eingegriffen, unter Rückbildung von Phtalimid.

Versuche mit Pyridin.

Um die Einwirkung des Bromphtalimids auf die Basen der Pyridin-Reihe zu prüfen, verwendete ich zuerst technisches Pyridin, erzielte damit aber keinen Erfolg, da ich nur braune Schmieren bekam.

Später destillierte ich das Pyridin in einem Kupferkolben über Kali, doch auch auf diesem Wege erhielt ich keine reinen Substanzen.

Ich ging zunächst so vor, dass ich Bromphtalimid und Pyridin direkt aufeinander einwirken liess. Die Reaktion verlief weit schwächer als bei den Anilinbasen, es trat nur sehr geringe Erwärmung ein. Das Bromphtalimid löste sich allmählich auf, wenn auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Beim Erkalten schieden sich dann braune, sehr verschmierte Massen aus.

Ich versuchte nun die Verhältnisse zu ändern, indem ich die doppelte Menge Pyridin nahm, doch mit negativem Erfolg. Ein noch grösserer Ueberschuss half auch nicht. Ebensowenig gelang die Reaktion beim Verhältnis Pyridin zu Bromphtalimid 1 : 2.

Das Verfahren war dem beim Anilin beobachteten analog, indem der Niederschlag mit angesäuertem Wasser ausgekocht wurde. Dabei wurde aber nur mehr oder weniger verunreinigtes Phtalimid erhalten.

Weiters versuchte ich, die heisse Pyridinlösung des Bromphtalimids mit Wasser zu versetzen. Dabei fielen nach anfänglicher Trübung braune Nadeln auf, die sich, aus Alkohol umkrystallisiert, dem Schmelzpunkt von 233° nach ebenfalls als Phtalimid erwiesen.

Nach diesem Fehlschlag begann ich die wässerige Lösung auszuäthern. Im Aether lösten sich aber nur hellrote Schmieren auf, während die wässerige Lösung wiederum Phtalimid enthielt.

Als ich jedoch das Verfahren dahin abänderte, zur Pyridinlösung zunächst den Aether und dann erst das Wasser zuzusetzen, begannen an der Grenzschichte von Aether und Wasser weisse Krystalle in feinen Nadeln sich auszuscheiden. Ihre Menge nahm allmählich zu; ich filtrierte sie ab und trocknete sie auf Thon.

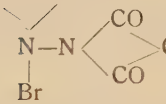
Der Körper enthielt Brom und Pyridin, verschmierte jedoch nach kurzem Stehen zu einem braunen Harz. Sein Schmelzpunkt lag bei 111—112°.

Bedeutend besser gelang die Reaktion, als ich statt des über Kali destillierten Pyridins das Pyridin purissimum Kahlbaum verwendete.

Auf die oben beschriebene Weise war die Ausbeute eine sehr geringe; ich änderte jedoch das Verfahren mehrfach ab, und es gelang mir schliesslich, ungefähr 60% Ausbeute zu erhalten. Mehr ist kaum möglich, da man sehr schnell arbeiten muss, wenn der Körper nicht verharzen soll. So zersetzten sich mir mehrmals Substanzen, die schon nahezu analysenrein waren, weil sie beim Umkrystallisieren zu lange in Lösung gestanden hatten.

Es erwies sich, dass der Körper ein Additionsprodukt war, dessen Bindung von Stickstoff zu Stickstoff aber äusserst leicht gesprengt werden konnte.

Darstellung des Pyridin-Bromphtalimid.



5 gr. Bromphtalimid und 25 cm^3 Pyridin wurden in einem vollständig trockenen Kolben zusammengebracht, wobei geschüttelt werden muss, um das Zusammenbacken zu verhindern. Die Reaktion ist äusserst schwach. Man erwärmt 1—2 Minuten auf dem Wasserbad, das Bromphtalimid löst sich schnell, wobei die Lösung hellgelb wird.

Während des Erwärmens ist der Kolben locker zu verschliessen, um die schädlichen Wasserdämpfe fern zu halten. Ist nach zwei Minuten nicht alles gelöst, so giesst man vom Ungelösten ab. Längere Zeit zu erwärmen ist sehr schädlich und führt zur Verschmierung.

Die heisse Lösung wird sofort mit trockenem Aether versetzt. Dabei entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich zuerst an den Wänden ausscheidet. Dann setzt man sofort Ligroin zu, bis der Kolben fast gefüllt ist, und gibt oben auf wieder Aether. Nach einer Viertelstunde ist der gesamte Niederschlag ausgeschieden. Er wird dann sofort filtriert. Länger zu warten ist schädlich, weil sonst Zersetzung eintritt. Letztere

macht sich häufig dadurch bemerkbar, dass die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit gelb zu werden anfängt.

Nach dem Absaugen wird mit Aether gewaschen, auf Thon getrocknet und sofort umkrystallisiert. Es wird hiezu zweckmässig in natriumtrockenem Benzol heiss gelösst und vorsichtig mit Ligroin ausgefällt.

Auf diese Art erhält man schöne weisse sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 119°.

Nach drei bis viermaligem Umkrystallisieren ist der Körper analysenrein.

Der Körper ist sehr zersetzlich, selbst die analysenreine Substanz verfärbt sich innerhalb weniger Tage. Der Körper ändert seine Farbe in gelb und zerfliesst schliesslich zu einer braunen Schmiere.

Alkali spaltet ihn sofort, ebenso Säuren und Wasser sowie Alkohol beim Kochen, wobei er sich auflöst.

Er ist ferner ohne Zersetzung löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Aether.

Analyse.

Für $C_{13}\ H_9\ O_2\ N_2\ Br$ berechnet:

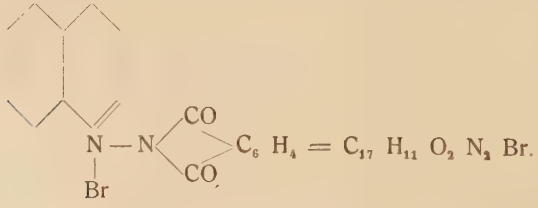
C = 51,4% H = 2,95% N = 9,18% Br. = 26,23%

Gefunden:

C = 50,89% H = 3,24% N = I. 9,37% Br = I. 26,12%
II. 9,08% II. 26,26%

Das Brom wurde nach Carius bestimmt.

Darstellung des Chinolin-Bromphtalimid.



Das Chinolin-Additionsprodukt ist bedeutend beständiger

als das des Pyridins. Es hält sich, wenn gut getrocknet, bedeutend länger, färbt sich nur nach längerem Stehen rosa.

Es ist durchaus notwendig, zu seiner Darstellung Chinolin purissimum zu verwenden, da sonst leicht harzige Produkte entstehen, von denen der Körper kaum befreit werden kann.

Nach mehreren Versuchen fand ich folgende Darstellungsweise am vorteilhaftesten:

1 gr. Bromphtalimid und 15 cm^3 Chinolin werden in einem trockenen Kolben zusammengebracht. Es kann hier auch mit Mengen bis zu 10 gr. bequem gearbeitet werden. Die Reaktion tritt ganz allmählich ein, wobei die Flüssigkeit dunkelrot wird. Es ist notwendig, gut umzuschütteln, da sonst einzelne Teile des Bromphtalimids leicht festbacken. Hierauf wird 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Ist nach 10 Minuten nicht alles gelöst, so setzt man noch 5 cm^3 Chinolin zu. Nach 15 Minuten muss alles gelöst sein, von etwa ungelöstem giesst man ab. Der Kolben ist während des Erwärmens auf dem Wasserbad geschlossen zu lassen zwecks Abhaltung des schädlichen Wasserdampfes.

In die rote Lösung giesst man vorsichtig Aether, bis ein Niederschlag sich zeigt, dann Ligroin, schliesslich füllt man mit Aether auf.

Der meist schwach rosa gefärbte Niederschlag bleibt eine Viertelstunde stehen, wird dann abgesaugt, gut mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet.

Man löst ihn dann in heissem Benzol und fällt ihn mit Ligroin vorsichtig aus.

Auf diese Weise werden schöne weisse sternförmig gruppierte Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisieren rein sind.

Der Körper ist in Benzol und Chloroform in der Wärme löslich, in Aether und Ligroin fast unlöslich, Säuren lösen in der Wärme, Alkalien bereits in der Kälte. In beiden Fällen tritt sofort Zersetzung ein, unter Freiwerden des Chinolins. Die alkalische Lösung mit Säure versetzt und gekocht gibt heftigen Geruch von unterbromiger Säure.

Ausbeute 60—70%. Schmelzpunkt: 153°.

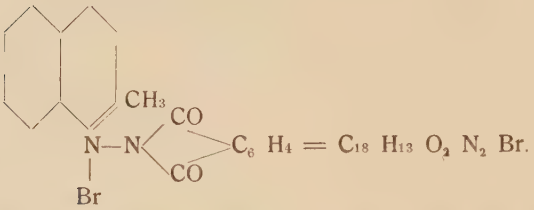
Analyse.

Berechnet für C_{17} H_{11} O_2 N_2 Br.
C = 57,46% H = 3,10% N = 7,88% Br = 22,53%.

Gefunden:
C = 57,28% H = 3,25% N = I. 8,02% Br = I. 22,68%
II. 8,05% II. 22,41%

Das Brom wurde nach Carius bestimmt.

Chinaldin-Bromphtalimid.



Wie bereits erwähnt, konnte dieses Derivat gut erhalten werden, während sich bei ähnlichen Arbeiten mit Chinaldin Schwierigkeiten zeigten.

Die hindernde Wirkung der orthoständigen Methylgruppe, die vielleicht erwartet werden konnte, trat nicht ein. Doch ist der Körper weit unbeständiger als das einfache Chinolinderivat. Er liess sich nicht gut in grösseren Mengen darstellen, da bei etwaigem Ueberhitzen leicht vollständige Verharzung eintritt und die Lösung sich schwarz färbt. Selbst die analysenreine Substanz zersetzte sich im Vakuum-Exsiccator unter Gelbfärbung. Ein im Dunkel aufbewahrtes Präparat ging über Gelb in Schwarz über und war nach einiger Zeit vollständig verharzt.

Am besten erwies sich folgende Darstellungsweise: 1 gr. Bromphtalimid wurde in kochendem Benzol gelöst, in ein sehr weites Reagenzrohr filtriert und warm mit etwas mehr als der berechneten Menge Chinaldin versetzt. Dies muss tropfenweise geschehen; nach Zusatz einiger Tropfen wird jedesmal bis nahe zum Sieden erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und schliesslich tritt eine helle Orangefärbung ein. Die Reaktion ist dann beendet.

Nun wird sofort Aether und Ligroin warm zugegeben und dann sorgfältig mit Aether aufgefüllt ohne zu mischen.

Beim Erkalten scheidet sich der Körper in prachtvollen weissen Krystallen aus, die meistens wie Perlenschnüre an der Wand des Reagenzrohres bis zum Boden reichen. Nach ca. einer halben Stunde wird abgesaugt und mit Ligroin gewaschen.

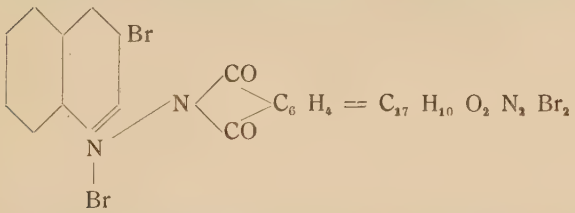
Nach einmaligem Umkrystallisieren war der Körper analysenrein. Er zeigt den Schmelzpunkt 140—141°. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel.

Stickstoffbestimmung. (ber. auf C_{18} H_{13} N_2 O_2 Br.)

0,1748 gr. Substanz gaben bei 19° und 740 m/m Druck 12,1 cm^3 N.

N gefunden = 7,74%
N berechnet = 7,59%

Py3-Bromchinolin-Bromphtalimid.



$= C_{17}$ H_{10} O_2 N_2 Br_2

Ein in Meta-Stellung befindliches Bromatom beeinflusste die Addition anscheinend günstig, da der entstehende Körper recht stabil war.

Die Darstellung wurde analog der beim Chinaldin geübten gehalten.

1 gr. Bromphtalimid wurde in Benzol gelöst und zur heissen Lösung das Bromchinolin tropfenweise zugeführt, nach Zusatz einiger Tropfen wurde jedesmal bis fast zum Sieden erwärmt, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte. Zu starkes Erhitzen muss auch hier sorgfältig vermieden werden.

Dann wurde heiss mit Aether und Ligroin gefällt und mit Aether überdeckt, wobei sich der Körper sehr schnell und in guter Ausbeute ausschied. Er wurde aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Die Krystalle sind weiss mit einem Stich ins gelbliche und bilden undeutliche Prismen.

Der Körper ist in Benzol und Chloroform ziemlich löslich, in Aether und Ligroin fast unlöslich. Alkali zersetzt leicht, Säuren in der Wärme.

Schmelzpunkt: 170—171°.

Analyse.

0,1777 gr. Substanz gaben bei 741 m/m Druck und 16,5° 10,2 cm³ N.

0,2143 gr. Substanz gaben 0,1847 gr. Ag Br.

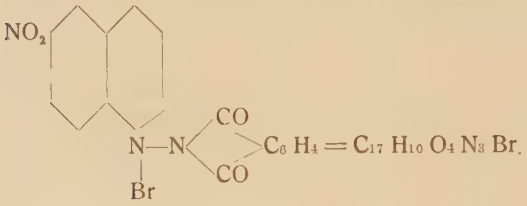
Berechnet für C_{17} H_{10} N_2 O_2 Br_2

N = 6,45% Br = 36,87%

Gefunden

N = 6,53% Br = 36,69%

para-Nitrochinolin-Bromphtalimid



Darstellung des p-Nitrochinolin.

Das p-Nitrochinolin wurde nach der Methode von Christian Knueppel[1]) dargestellt.

In einem 2 Liter-Kolben wurde ein Gemenge von 112 gr. p-Nitranilin, 240 gr. Glyzerin, 116 gr. Arsensäure und 220 gr. H_2SO_4 conc. zusammengebracht und vorsichtig auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, worauf der Kolben zur Mässigung der Reaktion aus dem Sandbade herausgenommen wurde.

Nachdem die stärkste Reaktion vorüber war, wurde noch drei Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten viel Wasser zugegeben. Die dunkelbraune Flüssigkeit blieb sodann über Nacht stehen.

---

[1]) Ber. 29 I 703

Von den Schmieren wurde sodann abfiltriert und vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei die ersten Trübungen entfernt wurden.

Das p-Nitrochinolin wurde so als gelbbraune Masse, die noch p-Nitranilin enthielt, ausgefällt.

Dieses Rohprodukt wurde heiss in Salzsäure gelösst und sodann wieder durch gasförmiges Ammoniak das Nitro-Chinolin ausgefällt.

Die Masse, von gelber, in's grünliche ziehender Farbe, war aber noch nicht rein. Sie wurde daher aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Schliesslich war es zur gänzlichen Reinigung am Besten, den Körper in alkoholischer Lösung mit Tierkohle zu kochen. Dies geschah zweimal während je zwei Stunden.

Die alkoholische filtrierte Lösung wurde warm mit Wasser versetzt und schied so das p-Nitrochinolin in schönen, nur schwach gelblich angehauchten Nadeln aus. Die eingeengte Lauge lieferte eine weitere Menge, die etwas stärker gelb gefärbt war.

Das Produkt besass den richtigen Schmelzpunkt von 150°.

Zur Darstellung des Additionsproduktes wurden molekulare Mengen von Bromphtalimid und p-Nitrochinolin möglichst fein zusammengerieben, heiss in Benzol gelöst, 10 Minuten lang gekocht und filtriert.

Beim vorsichtigen Zusatz von Ligroin schied sich das p-Nitrochinolin-Bromphtalimid, das in Ligroin ganz unlöslich ist, in schönen stern- oder rosettenförmiggruppierten Nadeln aus, die eine schwach gelbliche Färbung zeigten.

Es wurde zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert.

Der Körper ist recht beständig und verändert sein Aussehen beim Liegen an der Luft fast gar nicht. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, scheint die paraständige Nitrogruppe Einfluss auf diese Beständigkeit zu haben.

Der Körper ist in Benzol und Chloroform in der Wärme löslich, in Ligroin vollkommen unlöslich.

Natronlauge zersetzt ihn erst in der Wärme, gegen Säuren ist er recht beständig und wird erst nach einiger Zeit gespalten.

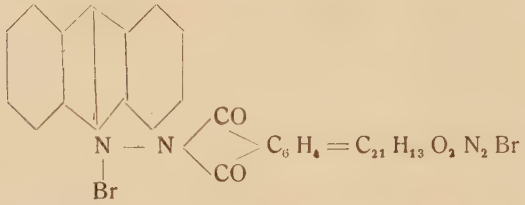
Der Schmelzpunkt lag bei 170—171°.

Stickstoffbestimmung

(ber. für C_{17} H_{10} O_4 N_3 Br.)

I 0,1726 gr. Substanz gaben bei 742 m/m Druck u. 17° 15,8 cm^3 N
II 0,1853 gr. Substanz gaben bei 740 m/m Druck u. 15° 16,8 cm^3 N
N berechnet 10,47 %
N gefunden
I = 10,36 %
II = 10,34 %

Acridin-Bromphtalimid.



$C_6 H_4 = C_{21} H_{13} O_2 N_2 Br$

Dieser Körper zeigt im Gegensatz zu den Pyridin- und Chinolinderivaten ausserordentliche Beständigkeit, indem er sich monatelang durchaus unzersetzt aufbewahren liess.

Das zur Verwendung gelangende käufliche Acridin musste zweimal aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert werden, obwohl es den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Es bildete dann gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 107°. Molekulare Mengen Acridin und Bromphtalimid wurden innig miteinander verrieben, was unter dem Abzug geschehen musste, wegen der heftigen Reizwirkung des Acridinstaubes auf die Schleimhäute der Nase und des Mundes.

Das Gemenge wurde in heissem Benzol gelöst, auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und Ligroin in der Hitze zugegeben. Zweckmässig wurde obenauf etwas Aether geschichtet.

Der Körper krystallisierte in riesigen rhombischen Krystallen von gelber Farbe. Bei vollkommener Reinheit des Acridins waren sie sofort analysenrein. Wurde das Acridin nicht umkrystallisiert, so entstand bei der Reaktion noch ein braunes Pulver. Der Körper wurde dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist merkwürdigerweise sehr niedrig, 129°, bei welcher Temperatur der Körper zu einer tief roten Flüssig-

keit schmilzt. Es wurde noch versucht, eine Anlagerung im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur zu erreichen; nach zweistündigem Erhitzen bildeten sich lange Nadeln von gelber Farbe, die beim Umkrystallisieren sich zersetzten und keine einheitliche Verbindung isolieren liessen.

Der Körper ist in Aether und Ligroin unlöslich, in Benzol ziemlich, in Chloroform sehr leicht löslich.

Mit Alkalien zersetzt er sich sofort unter starkem Acridingeruch. Ebenso zersetzen ihn Wasser und Säuren in der Wärme.

Stickstoffbestimmung

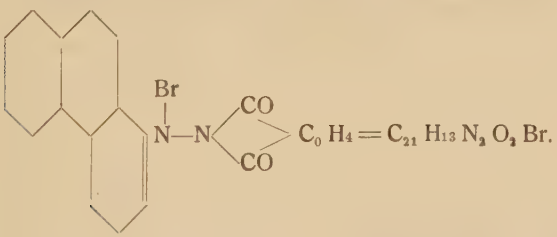
(ber. für C_{21} H_{13} O_2 N_2 Br.)

0,1796 gr. Substanz gaben bei 740 m/m Druck u. 16° 10,9 cm^3 N

N berechnet = 6,91%

N gefunden = 6,88%

β-Naphtochinolin-Bromphtalimid.



Das β-Naphtochinolin wurde ebenfalls nach der Methode von Christian Knueppel[1]) dargestellt.

100 gr. β-Naphtylamin, 100 gr. Arsensäure, 215 gr. Glycerin und 200 gr. H_2SO_4 conc. wurden in einem Zweiliter-Kolben zusammengebracht und im Oelbade vorsichtig erhitzt, bis die Reaktion begann. Die Flamme wurde dann ausgelöscht und der Kolben aus dem Oelbad genommen, bis die Hauptreaktion, die unter Schäumen und starkem Blasenwerfen eintritt, sich mässigte. Dies war nach beiläufig einer halben Stunde der Fall. Es wurde nun im Oelbad weitere 4½ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten füllte ich mit Wasser auf und liess über Nacht stehen.

[1]) loc. cit.

Am nächsten Tage wurde von einer dunkelbraunen Schmiere abfiltriert und vorsichtig verdünnte Natronlauge zugegeben, wobei die ersten Trübungen entfernt wurden. Dann wurde die Lauge im Ueberschuss zugesetzt. Es entstand eine milchige Trübung und nach einiger Zeit begannen sich Krystalle auszuscheiden. Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag gesetzt. Er wurde nun abgenutscht und mit Wasser gut gewaschen.

Zum Umkrystallisieren wurde das β-Naphtochinolin in starkem Alkohol gelöst und mit Tierkohle 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Filtrieren wurde durch Wasser das β-Naphtochinolin als Oel ausgefällt, das bald zu Krystallen erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war es fast weiss, etwas ins bräunliche spielend und zeigte den Schmelzpunkt 93°, während Knüppel ihn zu 93,5 angibt. Zur Verarbeitung auf das Additionsprodukt war es genügend rein.

Die Darstellung des Additionsproduktes geschah folgendermassen:

Moleculare Mengen von Bromphtalimid und β-Naphtochinolin wurden getrennt in Benzol gelöst, von Schmieren des β-Naphtochinolins abfiltriert, die Lösungen vereinigt, sodann 10 Minuten auf dem Wasserbade erhizt.

Die heisse Lösung wurde mit Aether und Ligroin gefällt und schied nach einiger Zeit das Additionsprodukt in schönen weissen sternförmig gruppierten Nadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol war das Produkt rein.

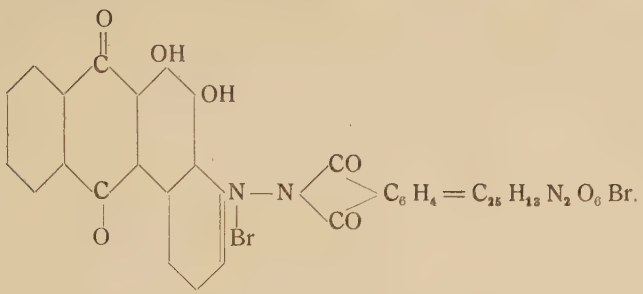
Als Isomeres des Acridinderivates war das β-Naphtochinolin-Bromphtalimid recht beständig. Es zersetzt sich schwierig mit Wasser und Säuren, Alkali spaltet erst in der Wärme. Bei zu langem Kochen der Komponenten tritt auch hier leicht Verharzung ein. Schmelzpunkt 135°.

Stickstoffbestimmung.

(ber. für C_{21} H_{13} N_2 O_2 Br.)

0,1256 gr. Substanz gaben bei 16° und 740 m/m Druck 7,5 cm^3 N
N berechnet = 6,91%
N gefunden = 6,75%

1, 2, Dioxyanthrachinonchinolin-Bromphtalimid.



Zur Darstellung dieses Körpers musste erst reines Alizarinblau dargestellt werden.

Hiezu wurde als Material die Bisulfit-Verbindung des Alizarinblau, geliefert von der badischen Soda- und Anilin-Fabrik, verwendet.

Durch Kochen derselben mit Wasser während mehrerer Stunden, unter Zusatz von etwas Säure oder auch Soda, wurde die Bisulfit-Verbindung zum grössten Teil zersetzt. Die übliche Methode der Ueberführung in das Sulfat und Zersetzung des letzteren wählte ich nicht, da das Sulfat äusserst schwer von Säuren zu befreien ist.

Die wässerige Lösung des Alizarinblau-Bisulfits wurde also so lange gekocht, bis Streifen von Filtrierpapier, auf die etwas von der Lösung gebracht wurde, nicht mehr angefärbt wurden.

Die freie Base wurde nun abgenutscht und so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief.

Zur Reinigung der freien Base waren zwei Wege möglich: Die Krystallisation aus Benzol und die Umwandlung in ein leicht hydrolysirbares Salz.

Die Krystallisation aus Benzol gab sehr schlechte Resultate. Das Alizarinblau wurde nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Es krystallisierte daraus sehr schön in glänzenden violettbraunen Nadeln.

Bessere Ausbeuten erhielt ich durch Einführung des Soxhlet-Apparates in den Extractionsprozess. Hier wurde die Benzollösung ziemlich angereichert.

Schliesslich aber wandte ich mich der andern Methode zu und benützte das Acetat des Alizarinblaus zu seiner Reinigung.

Eisessig nimmt in der Wärme ziemlich viel Alizarinblau-Base auf, und es entsteht eine Lösung von violettbrauner Farbe. Mit kaltem Wasser verdünnt, geht die Farbe in blau über und gleich darauf fällt ein blauer Niederschlag aus. Kocht man aber die Eisessiglösung mit viel Wasser, wie ich es tat, so scheidet sich die Base nach einiger Zeit wieder aus, mit der ihr eigentümlichen violettbraunen Farbe. Die Lösung wird farblos, und die freie Base wird dann abfiltriert und sehr gut gewaschen.

Nun begann ich die Versuche. Zuerst rieb ich molekulare Mengen Bromphtalimid und Alizarinblau zusammen, löste das Gemisch in heissem Benzol, filtrierte und kochte während einiger Minuten. Die Lösung, die anfangs tief rot war, wurde orange und gelb und nahm erst nach einiger Zeit wieder eine rötliche Farbe an. Ich fällte mit Aether und Ligroin. Der Niederschlag war braun oder schmutziggelb, amorph, und wurde abfiltriert und auf Thon gestrichen. Er dunkelte stark nach, nahm rötliche oder rotbraune Farben an und zersetzte sich sehr rasch.

Ebenfalls schlechte Resultate erhielt ich, als ich ein Molecülargewicht Alizarinblau in Benzol löste, und zur heissen Lösung die äquivalente Menge Bromphtalimid zusetzte. Es trat wieder beim Aufkochen sofort der Farbenumschlag ein. Beim Abfiltrieren blieb eine dunkelbraune Masse, vielleicht unverändertes Alizarinblau, auf dem Filter.

Der durch Aether und Ligroin gefällte Niederschlag war gelb mit einem Stich ins Grüne. Auf Thon gestrichen, veränderte er seine Farbe sehr rasch zu olivgrün und wurde nach einiger Zeit stahlblau, bot also ein Bild, wie es etwa einer Leuko-Verbindung zukommen würde. Im Capillarrohr erhitzt, schmolz der gut getrocknete noch gelbe Niederschlag bereit bei 95—100° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Das Brom musste also hier die Hydroxylgruppen angegriffen haben, da die chromophoren CO —CO Gruppen wohl nicht in Reaktion getreten sein konnten.

Zum Ziel kam ich erst, als ich die Komponenten getrennt in Benzol löste, von Schmieren abfiltrierte und die zum Sieden erhitzten Benzollösungen vereinigte. Es wurde nun einige Mi-

nuten lang gekocht, wobei kein Farbenumschlag eintrat, portionsweise mit Aether und wenig Ligroin gefällt. Nach einiger Zeit schieden sich an den Wandungen des Gefässes schöne, dunkelrosa gefärbte Nadeln aus, deren Farbe allmählich ziegelrot wurde. Nach einiger Zeit wurde abgesaugt, gut mit Aether und Ligroin gewaschen und bei 50° getrocknet.

Der Niederschlag ging an der Luft rasch in ein dunkles Bordeaux über; ich stellte ihn daher bei weiteren Versuchen sofort in einen Vakuum-Exsiccator, wo er seine ziegelrote Farbe beibehielt.

Der Körper ist sehr leicht veränderlich, schon Leitungswasser färbt ihn blau, ein Beweis, dass die Hydroxylgruppen nicht angegriffen sind. Alkali ruft diese Färbung natürlich in erhöhtem Masse hervor.

Eine Stickstoffanalyse ergab das Vorliegen des Additionsproduktes.

Stickstoffbestimmung.

(berechnet für C_{25} H_{13} N_2 O_6 Br)

0,1654 gr. Substanz lieferten bei 742 m/m Druck u. 21° 7,7 cm^3 N

N berechnet = 5,41%

N gefunden = 5,17%

Reduktionsversuche mit Pyridin- und Chinolin-Bromphtalimid.

Anfangs wurde wegen seiner grösseren Beständigkeit mit dem Chinolinderivate gearbeitet. Später zog ich es vor, das Pyridin-Chinolinderivate gearbeitet. Später zog ich es vor, das Pyridinderivat zu benützen, da es bedeutend weniger kostspielig und leichter zugänglich war.

1) Zuerst wurde Zinnchlorür versucht.

Ein Teil Bromphtalimid-Chinolin wurde mit $1^1/_2$ Teilen $SnCl_2$ in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade schwach erwärmt unter Zusatz einiger Tropfen HCl. Es löste sich bald alles mit gelblicher Farbe und bei Zusatz von Wasser erstarrte alles zu einem Zinndoppelsalz. Dieses wurde mit H_2S zerlegt. Aus dem Filtrat erhielt ich nur Phtalimid.

2) Versuch mit Zinkstaub in absolut-alkoholischer Lösung:

Chinolin-Bromphtalimid wurde in absolutem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 2 Messerspitzen Zinkstaub gekocht. Es trat starke Aldehyd-Entwicklung auf. Vom Zink wurde dann heiss filtriert und der Alkohol abgedampft. Es fiel nun ein hübscher gelber Körper aus, der bei 194° weich wurde und bei 205—206° schmolz. Auf Zusatz von Natronlauge gab sich starker Chinolingeruch zu erkennen.

Es zeigte sich beim Versuchen zum Umkrystallisieren, dass sich dieser Körper nur teilweise in heissem Benzol löste und sich auf diese Weise tatsächlich in zwei Körper zerlegen liess.

Ich kochte also den Niederschlag dreimal mit Benzol aus und filtrierte heiss ab.

Der Körper, der sich in Benzol löste, wurde durch Ligroin weiss ausgefällt. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 224 bis 225°.

Der in Benzol unlösliche Körper war gelb und krystallinisch, er sinterte bei 234° und schmolz bei 245—246°.

Beide Körpern enthielten Zink und konnten trotz häufigen Umkrystallisierens nicht davon befreit werden. Der in Benzol lösliche Körper erwies sich nach mehrfachen Versuchen als verunreinigtes Phtalimid. Das Phtalimid wurde also durch Benzol ausgezogen, so merkwürdig dies auch klingen mag, denn Beilstein's Handbuch gibt als Löslichkeitsgrad für Phtalimid in Benzol „fast unlöslich“ an.

Später änderte ich das Verfahren dahin ab, dass ich statt des Zinkstaubes Zinkspähne benützte.

5 gr. Bromphtalimid-Chinolin, 3 gr. Zinkspähne und 50 cm^3 absoluter Alkohol wurden ca. eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb und wurde schliesslich dunkel orangerot. Die Zinkspähne erwiesen sich als ganz verbraucht, und es machte sich starker Aldehydgeruch bemerkbar.

Die Lösung wurde nach dem Filtrieren mit Wasser zersetzt und es fiel reichlich flockiger, dunkelgelber Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Der Niederschlag wurde nun 3 Mal mit ca. 150 cm^3 kochenden Benzols ausgezogen, wobei fast alles in Lösung ging. Der Rückstand bestand hauptsächlich in zinkhaltigen anorganischen Substanzen, wie einige Schmelzen auf dem Platinblech zeigten. Es war wahrscheinlich Zinkoxybromid und wurde nicht näher untersucht.

Das Filtrat schied auf Zusatz von Ligroin einen gelben bromfreien Körper aus, der den Schmelzpunkt 229° zeigte. Nach dem Umkrystallisieren zeigte es sich, dass wiederum nur durch Zink verunreinigtes Phtalimid vorlag.

Die Ursache dieser Misserfolge scheint darin gelegen zu sein, dass der Alkohol das Additionsprodukt noch vor Einwirkung des Zinks spaltete, ebenso war der Zusatz von Wasser, der der besseren Ausbeute wegen gemacht wurde, ein Faktor der Zersetzung.

Nunmehr begann ich mit dem Pyridinderivate zu arbeiten und ging zunächst in analoger Weise vor, gleichfalls mit negativem Erfolge.

Der in Benzol lösliche Körper konnte nur schwer zinkfrei erhalten werden. Dies geschah durch etwa zehnmaliges Umkrystallisieren; er zeigte aber noch immer Bromreaktion. Ich unterwarf ihn daher der Analyse. Mehrfache Analysen zeigten, dass wiederum nur ein verunreinigtes Phtalimid vorlag.

I. 0, 2460 gr. Substanz gaben bei 742 m/m Druck u. 17½° 21,8 cm^3 N.

II. 0,1506 gr. Substanz gaben bei 730 m/m Druck u. 16° 13,2 cm^3 N

III. 0,1393 gr. Substanz gaben bei 728 m/m Druck u. 16° 11,8 cm^3 N

N für Phtalimid berechnet = 9,53%

N gefunden:

I = 10,01%

II = 9,15%

III = 9,21%

Eine Brombestimmung nach Carius missglückte, da trotz 2-tägigen Erhitzens, davon 3 Stunden auf 310°, merkwürdiger-

weise eine braune Schmiere im Rohr und Wägegläschen entstand, die sich in keinem Lösungsmittel löste und nicht einmal von Chromsäure-Gemisch stark angegriffen wurde.

Es wurden nun weitere Versuche gemacht:

1) Mit Einleiten von H_2S in die Benzollösung des Pyridin-Bromphtalimid.

Hiebei trat keine Veränderung ein.

2) Kochen mit Essigsäureanhydrit und Zinkstaub.

Es wurde dann mit heissem Wasser gefällt, das Resultat war jedoch nur Phtalimid.

3) Essigsäure und Zinkkupferpaar.

Auch hiebei wurde nichts als ein stark mit Zink-Verbindungen verunreinigtes Phtalimid erhalten.

4) Zinkkupferpaar in Benzollösung.

Es trat keine Veränderung ein, ausser Grünfärbung der Lösung durch Aufnahme einer Kupfer-Verbindung.

Eine weitere Möglichkeit bot sich durch Anwendung des Zinkkupferpaares in absolut-alkoholischer Lösung. Da sich gezeigt hatte, dass der Alkohol vor Einwirkung des Metalles das Additionsprodukt spaltete, so wurde der Versuch derart angeordnet, dass der betreffende Körper in das siedende Zinkkupfer-Alkohol-Gemenge eingetragen wurde.

Es wurde zunächst ein Vorversuch mit dem Chinolinderivat gemacht.

2 gr. Chinolin-Bromphtalimid wurden in ein siedendes Gemisch von absolutem Alkohol und Zinkkupfer nach und nach durch den Rückflusskühler zugegeben und sofort mit absolutem Alkohol nachgespült.

Darauf wurde noch einige Minuten gekocht, heiss filtriert und der Alkohol zum Teil abdestilliert. Es krystallisierte ein schöner weisser Körper aus, der zunächst bei 205° schmolz und sich als stark zinkhaltig erwies.

Zwei Methoden boten sich zu seiner Reinigung:

1) Der Körper wurde in Wasser suspendiert und nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure (um das Zink in $ZnSO_4$

überzuführen) ausgeäthert. Die mit $CaCl_2$ getrocknete ätherische Lösung schied einen schmutzigweissen Körper aus, der sich bald als Phtalimid erwies.

2) Der Körper wurde 2 Mal mit Benzol ausgekocht, wobei ein schmutziggelber Rückstand blieb; das Filtrat schied auf Zusatz von Ligroin weisse Nadeln aus. Sie waren aber auch nur Phtalimid.

Der Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; er zeigte den Schmelzpunkt 247—48°, nachdem er bei 238—239° gesintert war.

Dieser Körper schied auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte ein Oel vom Geruch des Chinolins mit stechendem Nebengeruch aus. Dieses Oel wurde aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf übergetrieben. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation war teils anorganisch, teils Phtalimid.

Das Oel wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Es gingen bei der Destillation ein paar Tropfen über, die nach Chinolin und esterartig rochen. Wahrscheinlich war aber schon alles zersetzt.

Diese Methode wurde nun beibehalten und die Versuche mit Pyridin-Bromphtalimid fortgesetzt. Zunächst wurde es unternommen, die verschiedenen entstehenden Substanzen zu trennen.

19 gr. Bromphtalimid-Pyridin wurden in ein siedendes Alkohol abs.-Zinkkupfer-Gemisch eingetragen, wobei es sich nach mehreren Versuchen als zweckmässig erwies, das Zufügen ziemlich schnell vorzunehmen und tüchtig zu schütteln.

Nach beendetem Eintragen wurde eine halbe bis dreiviertel-Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, heiss filtriert und mehrmals mit heissem absoluten Alkohol nachgespült.

Das schwachgelbliche Filtrat schied drei Körper aus:

1) schöne prismatische Krystalle.

2) Nadeln, die von der Wand büschelförmig wegstanden.

3) gelbliche Körnchen.

Ich liess über Nacht stehen und filtrierte am Morgen ab. Der Niederschlag erwies sich als zinkhaltig und enthielt überdies Phtalimid. (A)

Das Filtrat wurde durch Abdestillieren des Alkohols stark eingeengt, und schied eine schmutzigweisse Masse aus, die ebenfalls abgenutscht wurde. (B)

Um nun die Körper zu trennen, versuchte ich nochmals die Extraktion mit Benzol und kam zu folgendem Schema:

A (mit C_6 H_6 extrahiert)

α_1 (nichtlöslich)	α_2 (löslich)
Schmelzpunkt 214°—222°	Schmelzpunkt 187—191°

B (mit C_6 H_6 extrahiert)

β_1 (nichtlöslich)	β_2 (löslich)
Phtalimid, Zink etwas Kupfer	Schmelzpunkt 216°, bei 196° weich, ein Rest bei 232°

β_1 wurde von vornherein verworfen.

β_2 stellte nach einigen Untersuchungen ein Gemisch eines Körpers mit Phtalimid dar, und konnte von letzterem nicht befreit werden. Mit Natronlauge trat Geruch nach Pyridin und ähnlichen Basen auf.

Sowohl α_1 als auch α_2 erwiesen sich als zinkhaltig. Da die Entzinkung durch mehrfaches Umkrystallisieren sich als unmöglich erwies, so wurde sie auf die Weise bewerkstelligt, dass beide Körper in absolutem Alkohol gelöst und in der Hitze H_2S eingeleitet wurde. Es wurde dann heiss vom ZnS abfiltriert (durch 2 Faltenfilter) und nachgewaschen.

Auf diese Weise erhielt ich für α_1 einen Schmelzpunkt von 150½°, der später auf 153° stieg.

Für α_2 erhielt ich keinen konstanten Schmelzpunkt. Ein Teil der Substanz schmolz bei 186—87°, der Rest bei ca. 216°.

Ich modifizierte nun die Bedingungen dahin, die beiden entstehenden Körper zuerst vom Zink zu befreien, um erst dann ihre Trennung auszuführen. Des Weitern ersetzte ich das Benzol vorteilhaft durch Chloroform und kam so in der Tat zu zwei schönen analysenreinen Körpern.

Das Eintragen des Pyridin-Bromphtalimids in das siedende Zink-Kupfer-Alkohol abs.-Gemisch wurde möglichst schnell vor-

genommen, eine halbe Stunde gekocht, heiss filtriert, einmal mit siedendem Alkohol abs. nachgewaschen und das Filtrat über Nacht stehen gelassen.

Die abgeschiedene Krystallmasse wurde scharf abgenutscht. Ich sah mich gezwungen, das Filtrat zu verwerfen, da dieses stets viel bei der Reaktion entstehendes Phtalimid enthielt, das sich dann nicht mehr entfernen lässt.

Der Niederschlag wurde in viel absolutem Alkohol heiss gelöst, in der Hitze mit H_2S gesättigt, aufgekocht und vom ZnS abfiltriert. ZnS wurde mit neuem Alkohol ausgekocht, bis es keine organischen Bestandteile enthielt. So erhielt ich eine klare Lösung, die meistens bald schöne Nadeln auszuscheiden begann.

Die Lösung wurde sehr stark eingedampft und schied die beiden Körper ab. Der eine krystallisierte in dicken schönen Prismen, (I), der andere in Nadelbüscheln (II).

Körper I ist in heissem absoluten Alkohol recht leicht löslich, Körper II schwer. Zur Trennung wurde aber besser $CHCl_3$ verwendet.

Das Gemenge der beiden Körper wurde mit ca. 100 cm^3 Chloroform ausgekocht, wobei Körper II in Lösung ging, heiss filtriert und mit kaltem Chloroform nachgespült.

Körper I blieb zurück und wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so den Körper rein, vom Schmelzpunkt 153°.

Die Chloroformlösung wurde verdunstet und hinterliess Körper II in krystallinischem Zustand. Er wurde aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert; in den letzten Portionen der Mutterlauge, die sehr stark eingedampft wurde, fanden sich häufig Spuren vom Körper I.

Körper II krystallisiert aus absolutem Alkohol in schönen, langen Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Der Schmelzpunkt ist 218—219°. Um mich zu vergewissern, dass es kein Phtalimid sei, nahm ich einen Mischschmelzpunkt, der aber bereits bei 194° lag.

Nunmehr schritt ich zur Analyse der beiden Körper.

Analyse von Körper I.

I. 0,2097 gr. Substanz gaben bei 737 m/m Druck und 16° 11,3 cm^3 N.

II. 0,2014 gr. Substanz gaben bei 744 m/m Druck und 16° 10,5 cm^3 N.

III. 0,2284 gr. Substanz gaben 0,2808 gr. AgBr.

IV. 0,1847 gr. Substanz gaben 0,1743 gr. CO_2 und 0,0356 gr. H_2O.

Gefunden:

C=25,74% H=2,16% N= $\begin{cases} 5,93\% \\ 6,00 \end{cases}$ Br= 52,36%

Körper II gab folgende Zahlen:

I. 0,1563 gr. Substanz gaben bei 740 m/m Druck und 16° 10,1 cm^3 N.

II. 0,2105 gr. Substanz gaben 0,1566 gr. AgBr.

Gefunden:

N=7,33% Br=41,58%.

Diese Analysen stimmen ziemlich gut für verschiedene höher bromierte Additionsprodukte.

Es konnte sein:

Der Körper I das Additionsprodukt von Pyridin mit Tribromphtalimid, oder ein Tribrompyridin an Phtalimid gebunden, endlich auch ein Dibrompyridin-Bromphtalimid.

Körper II konnte analog sein:

Additionsprodukt von Dibromphtalimid mit Pyridin, Dibrompyridin mit Phtalimid, schliesslich Brompyridin-Bromphtalimid.

Da beide Körper aber die Behandlung mit absolutem Alkohol so gut vertrugen, so war anzunehmen, dass das Bromphtalimid zerstört worden war. Die letzte Kombination schied also aus.

Nach mehreren Versuchen zeigte es sich aber, dass beim Behandeln mit Säuren die Phtalgruppe durchaus nicht nachgewiesen werden konnte. Weder Phtalsäure noch Phtalimid noch bromierte Homologen des einen oder des anderen konnten aufgefunden werden.

Damit stimmten auch die schlechten Ausbeuten. Das entstandene Phtalimid blieb in der alkoholischen Mutterlauge zurück.

Es wurde nun zunächst an die festen höher bromierten Pyridine gedacht.

Beim mehrfachen Nachprüfen der Körper auf dem Platinblech war nie ein Rückstand beobachtet worden. Als ich aber den Versuch mit ca. $^1/_2$ gr. wiederholte, blieb ziemlich viel Zinkoxyd zurück.

Bei den kleinen Mengen, die ich vorher angewandt hatte, hatte sich das Zinkoxyd schnell verflüchtigt und war nie nachzuweisen gewesen.

Zum Zweck der Feststellung wurden nun beide Körper im Platintiegel mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen, bis die Schmelze bei heller Rotglut gleichmässig floss. Der erstarrte Kuchen wurde dann mit heissem destilliertem Wasser aufgelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff in der Wärme eingeleitet.

Es fiel eine reichliche Menge Zinksulfid aus und beide Körper waren also Zinkverbindungen.

Das Zink war also merkwürdigerweise maskiert gewesen, denn die Körper waren ja schon früher mit Schwefelwasserstoff behandelt worden. Es wurde nun zunächst Körper II untersucht.

Körper II wurde in verdünnter Natronlauge im Ueberschuss in der Kälte leicht gelöst, dann die Lauge etwas abgestumpft und ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und so die im Aether befindliche Base als salzsaures Salz aufgenommen.

Die salzsaure Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum-Exsiccator eingeengt. Es schieden sich die weissen Nadeln des Pyridin-Chlorhydrates ab. Sie zersetzten sich im Capillarrohr unter Verfärbung gegen 200^0 und erwiesen sich als an der Luft zerfliesslich.

Schliesslichwurde die Base mit Soda freigemacht. Es war reines Pyridin.

Die von der ätherischen Lösung abgehobene alkalische Lösung musste also das Zink als Natrium-Zinkat und das Brom als Bromnatrium enthalten.

Daher wurde das Brom durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen. Sehr bald trat der stechende Geruch der Bromwasserstoffsäure auf.

Das Zink wurde wie vorher nachgewiesen:

Neutralisieren mit Salzsäure, Ansäuern mit Essigsäure und Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Der Körper II enthielt demnach nur Brom, das nicht im Pyridinkern sitzen konnte, Pyridin und Zink.

Daraus liess sich die Formel $2C_5H_5N \cdot ZnBr_2$, die mit der Analyse sehr gut übereinstimmte, annehmen.

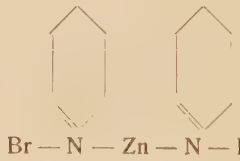
Berechnet für $(C_5H_5N)_2 \cdot ZnBr_2$:

N=7,31% Br=41,77%

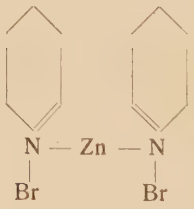
Gefunden:

N=7,33% Br=41,58%

Da das Zink maskiert ist, so dürfte es zwischen den beiden Stickstoffatomen stehen und wir kommen dann wohl zu folgender Structurformel:



Die Spaltung durch Lauge erklärt sich alsdann auch sehr einfach



+ 4 Na O H

$= 2NaBr + Zn(ONa)_2 + 2C_5H_5N + 2H_2O.$

Nachdem nun Körper II erledigt war, ging ich an die Untersuchung von Körper I.

Auch hier wurde mit überschüssiger Lauge bereits in der Kälte eine glatte Lösung erzielt, während sich ein Oel abschied.

Ich ätherte nun nach dem Abstumpfen der Lauge aus. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und Salzsäuregas eingeleitet. Es entstanden so schöne weisse Nadeln. Im Vakuum-Exsiccator

verdunstet, zerflossen sie schliesslich zu einem zähflüssigen gelblichen Oel; es zeigte einen ganz merkwürdigen Geruch, der an Pyridin erinnerte.

Ich destillierte nunmehr, nachdem ich das Oel mit Aether aufgenommen hatte, letzteren ab, setzte ein Stück festes Kali zu und trieb das Oel über.

Bei 112° ging Pyridin über. Von da an stieg die Temperatur schnell, während wenige Tropfen überdestillierten, bis bei 169—173° Brompyridin überging.

Schliesslich schied sich, bei rapidem Steigen des Thermometers bis über 220°, noch eine Spur Dibrompyridin ab, das wohl als Verunreinigung zu betrachten ist.

Da also das Vorhandensein von Zink, Brom ausserhalb des Pyridinkernes, Pyridin und Brompyridin erwiesen war, ebenso die Analogie mit dem Körper II, so musste auch aus dem Resultate der Analyse an eine Verkettung von Pyridin und Brompyridin mittelst Zinkbromid gedacht werden.

Dem Körper I käme demnach die Formel zu:

$$C_5H_5N \,.\, C_5H_4BrN \,.\, ZnBr_2$$

Analog dem Körper II

$$C_5H_5N \,.\, C_5H_5N \,.\, ZnBr_2$$

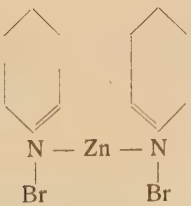
Für obige Formel berechnet sich:

C=25,97% H=1,95% N=6,06% Br=51,95% Zn=14,07%

Gefunden wurde:

C=25,74% H=2,16% N=$\begin{cases}5,93\% \\ 6,09\end{cases}$ Br=52,36% Zn=(nicht bestimmt)

Welche Structurformel dem Körper zukommt, ist zweifelhaft. Man kann wohl am Besten die folgende berücksichtigen:

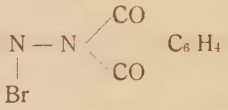


die die Maskierung des Zinks gut erklärt.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Positive Ergebnisse.

1. Bromphtalimid vereinigt sich mit Basen der Pyridin-, Chinolin- und Acridinreihe zu Additionsprodukten von der allgemeinen Struktur-Formel:



2. Die entstehenden Substanzen sind weiss bis gelb gefärbte Körper, die sich in den niedrigeren Gliedern leicht, in den höheren schwer zersetzen. Sie bilden stern- oder rosettenförmig gruppierte Nadeln, mitunter auch Prismen.
3. Hydroxylhaltige Lösungsmittel zersetzen sie in jedem Falle, unter Rückbildung von Phtalimid und Base. Auch sauerstofffreie Säuren wirken zersetzend ein.
4. Sie sind sämtlich ohne Zersetzung löslich in warmem Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroin.
5. Reduktion ist wegen Zersetzung unmöglich.
6. Meta- und para-Substitution wirkt günstig, ortho-Substitution ungünstig auf die Beständigkeit.

II. Negative Ergebnisse.

1. Es gelingt nicht, aromatische Primärbasen mit Bromphtalimid zu Phtalylarylhydrazinen zu kondensieren; es entstehen dabei Phtalanil und dessen Homologen, sowie die Isomeren derselben.
2. Bromphtalimid lässt sich nicht mit Ketonen nach der Methode von Grignard kombinieren.

Neubeschriebene Substanzen.

1. Pyridin-Bromphtalimid
   Weisse sternförmig gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt 119°.
2. Chinolin-Bromphtalimid
   Weisse sternförmig gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt 153°.
3. Chinaldin-Bromphtalimid
   Weisse Prismen, Schmelzpunkt 140—141°.
4. Py 3-Bromchinolin-Bromphtalimid
   Weisse Prismen, Schmelzpunkt 170—171°.
5. p(Bz3)-Nitrochinolin-Bromphtalimid
   Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 170—171°.
6. Acridin-Bromphtalimid
   Gelbe Prismen, Schmelzpunkt 129°.
7. β-Naphtochinolin-Bromphtalimid
   Weisse sternförmig gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt 135°.
8. 1, 2, Dioxyanthrachinonchinolin-Bromphtalimid
   Ziegelrote Nadeln, Schmelzpunkt 222°.
9. Körper $C_5 H_5 N. C_5 H_5 N. Zn Br_2$
   Weisse seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt 218—219°.
10. Körper $C_5 H_5 N. C_5 H_4 Br N. Zn Br_2$
    Weisse Prismen, Schmelzpunkt 153°.

VITA

Ich, Paul Goldberger de Buda, wurde am 14. Januar 1881 in Wien geboren, als Sohn des Fabrikanten Edmund Goldberger de Buda und seiner Frau Charlotte, geb. Strasser.

Nach Absolvierung der Volksschule besuchte ich das Gymnasium, und zwar in den Jahren 1891—95 das Franz-Josephs Gymnasium in Wien, 1895—99 das Landes-Obergymnasium in Baden bei Wien.

An letzterer Anstalt legte ich im Juni 1899 die Maturitätsprüfung mit gutem Erfolge ab.

Im Herbst 1901 wurde ich an der technischen Hochschule in Charlottenburg immatrikuliert und studierte daselbst sieben Semester.

Im Frühjahr 1905 verliess ich Charlottenburg, um an der Universität Basel weiterzustudieren.

In Charlottenburg arbeitete ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. Witt, in Basel bei Herr Prof. Dr. Rupe, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist.

Vorlesungen hörte ich bei folgenden Herren Professoren und Docenten: In Berlin: Witt, Liebermann, Erdmann, v. Knorre, Miethe, v. Buchka, Rubens, Paalzow, Haentzschel, Buhle, W. Müller †, C. Müller †, Arndt, Junghahn, Traube, Holde. In Basel: Nietzki, Rupe, Joël, Heman, Kozak.